

# Características químicas e nutricionais de dois genótipos de sorgo, depois da extrusão termoplástica

| Flávia Assunção **Campelo**  
UFMG

| Gilberto Simeone **Henriques**  
UFMG

| Maria Lucia Ferreira **Simeone**  
EMBRAPA

| Valéria Aparecida Vieira **Queiroz**  
EMBRAPA

| Ana Luiza Coeli Cruz **Ramos**  
UFMG

| Mauro Ramalho **Silva**  
PUC-MG

| Rodinei **Augusti**  
UFMG

| Júlio Onésio Ferreira **Melo**  
UFSJ

| Inayara Cristina Alves **Lacerda**  
UFMG

| Raquel Lilhares Bello de **Araújo**  
UFMG

# RESUMO

**Objetivo:** O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da extrusão sobre a composição nutricional, o teor de compostos fenólicos de dois genótipos de sorgo, ambos *Sorgo bicolor*, e caracterizar o perfil dos constituintes químicos por espectrometria de massa por *paper spray*. **Métodos:** Foi avaliado o efeito do tratamento nos genótipos de sorgo SC 319 e BRS 332, realizando-se um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com dois tratamentos (cru e extrusado) e três repetições, analisando os fatores: cor, composição centesimal, teor de compostos fenólicos, atividade antioxidante e perfil de constituintes químicos. **Resultados:** A extrusão aumentou o conteúdo de carboidratos e fibras e reduziu os valores de umidade, lipídios e cinzas, além de permitir um maior grau de liberação de compostos fenólicos e atividade antioxidante. A impressão digital obtida nos dois modos de ionização foi influenciada pela extrusão, permitindo uma maior identificação dos compostos nas amostras extrusadas. A análise de componentes principais (ACP) permitiu distinguir os principais constituintes das amostras de sorgo, bem como destacar o efeito da extrusão e a influência dos genótipos. **Conclusão:** O uso da extrusão termoplástica elevou teores de fibras, favorecendo a digestibilidade do amido, inclusive do genótipo contendo taninos (SC 319). O processo de extrusão aumentou a liberação de compostos fenólicos totais. Os flavonoides das classes das flavonas, flavonóis e ácidos fenólicos, retratados no perfil de constituintes químicos do sorgo extrusado permitem concluir que esse tratamento é capaz de melhorar a disponibilidade de compostos com características bioativas, constituindo-se assim uma vantagem em relação ao sorgo cru não tratado.

**Palavras-chave:** Atividade Antioxidante, *Paper Spray*, Análise de Componentes Principais, Sorgo SC 319, Sorgo BRS 332.

## ■ INTRODUÇÃO

O sorgo é a quinta maior cultura mundial de grãos sendo, principalmente, destinada a alimentação animal, como no Brasil. Contudo, em regiões semiáridas como África e Ásia esse cereal é amplamente utilizado como alimento humano, visto sua alta adaptabilidade às condições agroclimáticas adversas e por sua composição química conter altos teores de fibras alimentares, minerais e compostos bioativos como os compostos fenólicos (DE MORAIS CARDOSO *et al.*, 2017). O sorgo proporciona benefícios nutricionais, mesmo com uma baixa disponibilidade de proteínas (ANUNCIAÇÃO *et al.*, 2017).

Os compostos fenólicos presentes nos grãos de sorgo, como os taninos, possuem grupos funcionais em suas estruturas, como as hidroxilas, que possibilitam a formação de complexos com as proteínas, através da formação de interações hidrofóbicas, covalentes e principalmente de ligações de hidrogênio com os grupos amidas e carbonilas dessas macromoléculas (DUNN *et al.*, 2015). Contudo, processamentos térmicos, como a extrusão termoplástica, atuam rompendo essas ligações e interações, resultando em aumentos na disponibilidade de proteínas e consequentemente melhorando a qualidade nutricional do cereal (BUTIMEA-CANTÚA; GUTIÉRREZ-URIBE; SERNA-SALDÍVAR, 2018).

O processo de extrusão combina diversas variáveis como velocidade de rotação de parafuso, cisalhamento mecânico, temperatura, umidade e pressão ocasionando inúmeras modificações e reações químicas como desnaturação proteica, inativação enzimática e de microrganismos, gelatinização do amido e liberação de compostos fenólicos complexados (MORENO *et al.*, 2018). Contudo, mesmo conhecendo essas possíveis alterações, ainda pouco se sabe sobre o efeito desse procedimento térmico no perfil de constituintes químicos presentes na matriz alimentar, ou seja, em relação às moléculas de açúcares, flavonoides, ácidos fenólicos e aminoácidos.

Para compreensão do perfil químico de cereais, inúmeras técnicas já foram utilizadas como, Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC / MS) (KHAKIMOV; JESPERSEN; ENGELSEN, 2014), Eletroforese em Gel de Poliacrilamida (SDS - PAGE) (YI; LI; PING, 2017) e Cromatografia Líquida de Alta Performance com detector ELSD (HUMS *et al.*, 2018). Todas essas técnicas exigem preparos laboratoriais extensos, tempos longos de análise e elevados custos de operação, o que dificulta a realização das mesmas (ZHI-PING; XIAO-NING; YA-JUN, 2014).

Contudo com a continua melhoria da Espectrometria de Massa, cada vez mais essa se torna mais sensível e aplicável. Nessa análise, a fonte de ionização é de extrema importância, não sendo padrão para todas as amostras (ALBERICI *et al.*, 2010). A forma de ionização mais recente é a por *spray* em papel (PSI), que é realizada em condições ambiente, sendo capaz de preservar melhor as características das amostras. Essa técnica consiste em aplicar

uma alta tensão a um papel cromatográfico adicionado de um solvente, o que origina íons a partir do analito estudado e possibilita a obtenção de impressões digitais em uma ampla faixa de massas em tempos curtos de análise, contribuindo para a caracterização de matrizes alimentares complexas (GÓMEZ-RÍOS *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2019). Considerando todas essas características, o uso da espectrometria de massa (ESI/MS) com ionização em *paper spray* (PSI) se torna interessante para avaliar o efeito da extrusão no perfil químico de matrizes como o sorgo.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da extrusão termoplástica em relação à composição química e aos compostos fenólicos totais, bem como, avaliar o impacto deste processamento no perfil de ácidos fenólicos, flavonoides, açúcares, aminoácidos e outros constituintes químicos de grãos de sorgo utilizando o PS-MS e com o auxílio da análise de componentes principais (ACP).

## ■ MATERIAIS E MÉTODOS

### Delineamento experimental

O presente capítulo foi desenvolvido de forma a avaliar o efeito do tratamento nos genótipos de sorgo SC 319 e BRS 332. Para tal, foi realizado um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com dois tratamentos (cru e extrusado) e três repetições, analisando os fatores: cor, composição centesimal, teor de compostos fenólicos, atividade antioxidante e perfil de constituintes químicos.

### Reagentes

Os padrões, hidrato de catequina, Folin-Ciocalteu, 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH), 2,2'-azino-bis (3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico (ABTS), 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) e 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico (Trolox) foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO), já o ácido gálico foi adquirido da NEON (São Paulo, SP, Brasil). Os reagentes de grau analítico acetona, clorofórmio, metanol e ácido clorídrico foram adquiridos da VETEC (São Paulo, Brasil). O papel cromatográfico utilizado foi adquirido da Whatman (Little Chalfont, Buckinghamshire, Reino Unido).

### Amostras de sorgo

Grãos de dois genótipos de sorgo, BRS 332 de pericarpo vermelho e sem testa pigmentada (sem taninos) e SC 319, de pericarpo marrom e com testa pigmentada (com taninos, também denominados proantocianidinas), foram utilizados no estudo.



O cultivo foi realizado na safra 2015-2016 nos campos experimentais da Embrapa Milho e Sorgo, em Sete Lagoas, Minas Gerais, Brasil, localizado a uma latitude de 19° 27' 57" sul e longitude de 44° 14' 79" oeste, seguindo um espaçamento de 0,50 m entre as fileiras e uma densidade de 8 a 10 plantas por metro quadrado, utilizando como adubo o N-P-K (nitrogênio, fosforo e potássio) de fórmula 08-28-16.

A colheita aconteceu em julho de 2016, e os grãos selecionados foram peneirados e armazenados a -18 °C. Posteriormente, os grãos foram triturados em moinho Marconi (TE 020 – São Paulo, Brasil) por 2 min, e tamisados em peneiras de abertura de 0,5mm (60 mesh), obtendo-se farinhas cruas que foram mantidas sob refrigeração ( $10 \pm 2^\circ \text{C}$ ) até o uso.

### **Extrusão termoplástica**

As amostras extrusadas foram obtidas pela Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro – RJ, a partir das farinhas cruas submetidas à extrusão termoplástica seguindo o processo descrito por Vargas-Solozarmos *et al.* (2014). Foi utilizada extrusora Evolum HT 25 (Clextral, Firminy, França) modelo co-rotativo de duplo parafuso de velocidade constante de 600 rpm, com uma relação de comprimento x diâmetro de 40:1, e dez zonas de temperatura (30, 30, 60, 90, 100, 100, 120, 120, 150, 150 °C).

### **Análise de cor**

As variáveis de cor foram determinadas utilizando o equipamento Hunter-Lab (colorFlex EZ, 45 ° / 0 °, EUA). A calibração foi realizada empregando-se uma placa de calibração padrão branca e a cor foi expressa no espaço CIE-Lab como  $L^*$  (branco / preto),  $a^*$  (vermelho / verde) e  $b^*$  (amarelo / azul). Para cada amostra, foram realizadas três medições e médias.

### **Composição centesimal**

A determinação dos teores de umidade, proteínas, lipídeos, fibras e cinzas foi realizada de acordo com as metodologias descritas pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2018), com os carboidratos sendo determinados por diferença.

### **Polifenóis extraíveis**

A aquisição de polifenóis extraíveis foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Rufino *et al.* (2010) e Loyola *et al.* (2021). Para isso, foram adicionados 0,5 g de amostra e 1 mL de metanol/água (50:50, v/v) em um tubo eppendorf de 2 mL. Após 1 h de incubação à temperatura ambiente, os tubos foram centrifugados por 15 min a 25406 x g e o sobrenadante recuperado foi armazenado em um balão volumétrico de 5 mL. Em seguida, 1,0 mL de



acetona/água (70:30, v/v) foram adicionados ao precipitado e os procedimentos de incubação e centrifugação foram repetidos sob as mesmas condições descritas acima. O segundo sobrenadante obtido foi misturado com o primeiro no balão volumétrico, sendo o volume completado com água deionizada.

### **Polifenóis hidrolisáveis e protoantocianidinas não extraíveis**

A preparação da amostra contendo os polifenóis não extraíveis, os polifenóis hidrolisáveis e as proantocianinas não extraíveis foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Hartzfeld *et al.* (2002) e Arranz *et al.* (2009), utilizando o restante precipitado da extração de metanol/acetona. Para os polifenóis hidrolisáveis, 0,2 g do precipitado e 4 mL de metanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90:10 v/v) foram adicionados em tubos de 15 mL de falcão. Após 20 h de incubação a 85 °C, o sobrenadante foi coletado em um balão volumétrico de 5 mL e o volume preenchido com água deionizada. Para obter proantocianinas não extraíveis, foram adicionados 0,2 g do precipitado a 4 mL de butanol/HCl (97,5: 2,5 v/v) e 0,28 g de FeCl<sub>3</sub> em tubo de 15 mL de falcão após 1 h a 100°C. Os tubos foram centrifugados a 2500 x g por 10 min e o sobrenadante foi coletado em um balão volumétrico de 5 mL. Os resíduos foram então lavados duas vezes com butanol e os sobrenadantes combinados no balão volumétrico, completando o volume com água deionizada.

### **Compostos fenólicos e atividade antioxidante**

Os extratos obtidos foram utilizados para quantificação do teor de compostos fenólicos totais e para a determinação da atividade antioxidante (ABTS, FRAP e DPPH). O teor de compostos fenólicos foi determinado pela metodologia de Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999) e a capacidade antioxidante pelos métodos ABTS e FRAP, seguindo Rufino *et al.* (2010) e pela metodologia DPPH descrita pela AOAC (2018).

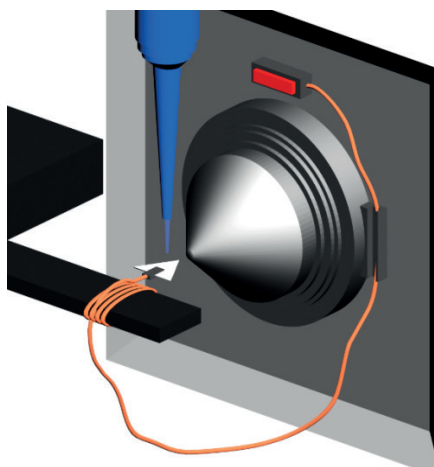
### **Perfil químico por espectrometria de massa por *paper spray* (PS/MS)**

A determinação do perfil das amostras de sorgo, no modo positivo e negativo, foi realizada seguindo a metodologia descrita por Silva *et al.* (2019) utilizando um espectrômetro de massa LCQ Fleet (ThermoScientific, São José, CA, EUA) acoplado a uma fonte de ionização em *paper spray*.

Para realização da análise foi utilizado um papel cromatográfico cortado no formato de um triângulo equilátero (1,5cm) e colocado no conector de metal posicionado a 0,5 cm de distância da entrada do espectrômetro de massas utilizando uma plataforma

móvel (XYZ). O equipamento foi ligado a uma fonte de alta voltagem através de um fio de cobre (Figura 1).

**Figura 1.** Diagrama da fonte de ionização para spray de papel.



Fonte: (CAMPELO *et al.*, 2020).

Na extremidade do triângulo de papel cromatográfico foram aplicados 2,0  $\mu\text{L}$  dos extratos de polifenóis extraíveis das amostras e 40,0  $\mu\text{L}$  de metanol, a fonte de tensão foi então ligada para obtenção dos dados. As amostras foram analisadas em triplicatas em ambos os modos de ionização (positivo e negativo). Os íons e os seus fragmentos obtidos ao término da análise foram possivelmente identificados por dados descritos na literatura.

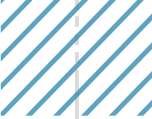
As variáveis de operação utilizados foram: tensão da fonte PS-MS igual a + 4,0 kV (modo de ionização positivo) e - 3,0 kV (modo de ionização negativo); Tensão capilar de 40 V; temperatura do tubo de transferência de 275 °C; tensão de lentes de tubo de 120 V; e faixa de massa de 50 a 600 m/z (modo de ionização positiva) e de 50 a 1000 m/z (modo de ionização negativa). As energias de colisão usadas para fragmentar os compostos variaram de 15 a 30 eV (RAMOS *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2020a, 2020b).

## Análise estatística

Os resultados das análises físico-químicas, compostos fenólicos, e atividade antioxidante foram avaliados pelo Teste de t Student ( $\alpha= 0,05$ ). As correlações entre compostos fenólicos totais e atividades antioxidantes foram obtidas através do coeficiente de correlação de Pearson ( $\alpha= 0,05$ ).

Os espectros de massas foram analisados pelo *software Xcalibur* (Thermo Fisher Scientific), e os espectros médios de PS/MS nos modos de ionização negativo e positivo foram definidos utilizando uma planilha de Excel 2016.





A análise de componentes principais (ACP) foi realizada com oito amostras, duas cruas e duas extrusadas de cada genótipo (SC 319 e BRS 332) em triplicata. Utilizando-se o software MATLAB (2009) com auxílio do PLS Toolbox (2009).

## ■ RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise de cor

Os valores obtidos para os valores de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) estão exibidos na Tabela 1. Observou-se que o processo de extrusão afetou todos os valores, aumentando em 83,78% e 52,88% o fator  $a^*$  e em 29,18% e 40,91% o  $b^*$ , já em relação ao critério  $L^*$  houve reduções de 28,33% e 10,41% respectivamente para os genótipos SC 319 e BRS 332. Os dados encontrados são condizentes com as colorações mais escuras observadas nas amostras extrusadas.

A redução nos valores de  $L^*$  indica que houve um escurecimento das farinhas após processo de extrusão, fato que pode ser atribuído aos elevados teores de proteínas e de açúcares redutores presentes nas amostras de sorgo, que podem reagir em condições de elevadas temperaturas ocasionando a ocorrência de Reação de *Maillard* (escurecimento não enzimático), além disso, durante o processo de extrusão moléculas de antocianinas são degradadas, o que pode resultar em produtos mais escuros, também decorrentes da Reação de *Maillard* (NAYAK *et al.*, 2011; DUNN *et al.*, 2015).

**Tabela 1.** Cor de grãos de sorgos crus e extrusados, dos genótipos BRS 332 e SC 319.

Variáveis	Genótipo	Sorgo	
		Cru	Extrusado
$L^*$	BRS 332	74,61 ± 0,13 <sup>aA</sup>	66,85 ± 0,11 <sup>aB</sup>
	SC 319	66,38 ± 0,23 <sup>bA</sup>	47,58 ± 0,78 <sup>bB</sup>
$a^*$	BRS 332	5,61 ± 0,08 <sup>aA</sup>	8,57 ± 0,03 <sup>aB</sup>
	SC 319	6,39 ± 0,07 <sup>bA</sup>	11,74 ± 0,35 <sup>bB</sup>
$b^*$	BRS 332	13,76 ± 0,22 <sup>aA</sup>	19,39 ± 0,07 <sup>aB</sup>
	SC 319	11,51 ± 0,15 <sup>bA</sup>	14,87 ± 0,31 <sup>bB</sup>

Cru = sorgo cru; Extrusado = sorgo extrusado; BRS 332 = sorgo de pericarpo vermelho sem testa pigmentada; SC 319 = sorgo de pericarpo marrom com testa pigmentada. Médias seguidas de letras minúsculas na mesma coluna, dentro da mesma variável, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo Teste t de Student. Médias seguidas de letras maiúsculas na mesma linha não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo Teste t de Student. **Fonte:** (CAMPELO *et al.*, 2020).

O uso de altas temperaturas, como na extrusão termoplástica, ocasiona a oxidação de pigmentos presentes nas matrizes alimentares de cereais, que resulta na produção de pigmentos de tons marrons, essa formação reduz os valores de  $L^*$  e aumentos os de  $a^*$  e  $b^*$  (CARNEIRO; COVAS; VERGNES, 2000). Dados semelhantes foram descritos por Jafari *et al.* (2017) que analisaram farinhas de sorgo, de trigo e de arroz.







## Composição centesimal

O processo de extrusão contribuiu para a redução dos teores de umidade das amostras cruas de 10,72% para 8,75% (SC 319), e de 10,84% para 7,68% (BR 332), reduções essas de 18,38% e 29,15% respectivamente. As amostras mais secas possibilitam um armazenamento mais prolongado, com menor risco de contaminação por microrganismos (WAHAB *et al.*, 2016). Apesar das alterações, todas as amostras estão de acordo com a legislação de farinhas, que preconiza umidade máxima de 15% (MAPA, 2005).

Já em relação aos outros nutrientes a extrusão promoveu aumento nos teores de carboidratos e fibras, e reduziu os teores de lipídeos e cinzas (tabela 2). Apesar da extrusão não ter afetado o teor total das proteínas das amostras analisadas sabe-se que este processamento melhora a digestibilidade das proteínas através da desnaturação de suas estruturas, resultando em mudanças conformacionais e em exposição de sítios susceptíveis a ação enzimática (CHAIDEZ-LAGUNA *et al.*, 2016).

**Tabela 2.** Composição química dos sorgos crus e extrusados, em base seca, dos genótipos BRS 332 e SC 319.

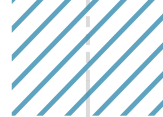
Variáveis (%)	Genótipo	Sorgo	
		Cru	Extrusado
Proteínas	BRS 332	14,17 ± 0,70 <sup>aA</sup>	13,98 ± 0,36 <sup>aA</sup>
	SC 319	13,12 ± 0,57 <sup>aA</sup>	12,81 ± 0,05 <sup>aA</sup>
Carboidratos	BRS 332	67,58 ± 1,16 <sup>aA</sup>	70,76 ± 0,25 <sup>aB</sup>
	SC 319	64,67 ± 0,89 <sup>bA</sup>	66,97 ± 0,06 <sup>bB</sup>
Lipídios	BRS 332	3,09 ± 0,07 <sup>aA</sup>	1,42 ± 0,03 <sup>aB</sup>
	SC 319	2,21 ± 0,12 <sup>bA</sup>	1,18 ± 0,01 <sup>bB</sup>
Fibras	BRS 332	11,94 ± 0,50 <sup>aA</sup>	12,58 ± 0,04 <sup>aB</sup>
	SC 319	16,85 ± 0,34 <sup>bA</sup>	17,45 ± 0,01 <sup>bB</sup>
Cinzas	BRS 332	3,12 ± 0,08 <sup>aA</sup>	1,26 ± 0,09 <sup>aB</sup>
	SC 319	3,16 ± 0,13 <sup>aA</sup>	1,59 ± 0,02 <sup>bB</sup>

Valores em base seca (%). Cru = sorgo cru; Extrusado = sorgo extrusado; BRS 332 = genótipo de sorgo de pericarpo vermelho sem testa pigmentada; SC 319 = genótipo de sorgo de pericarpo marrom com testa pigmentada. Médias seguidas de letras minúsculas na mesma coluna, dentro da mesma variável, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo Teste t de Student. Médias seguidas de letras maiúsculas na mesma linha não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo Teste t de Student. **Fonte:** (CAMPELO *et al.*, 2020),

O aumento nos teores de carboidratos pode ser atribuído a maior proporção de matéria seca das amostras extrusadas, visto que esse nutriente foi determinado por diferença. No que se refere aos carboidratos, em especial ao amido, é importante ressaltar que a extrusão, através das taxas de cisalhamento e altas temperaturas, proporciona o fracionamento e a gelatinização parcial ou total dos grânulos favorecendo a digestibilidade do amido dos grãos de sorgo (KOA *et al.*, 2017).

O aumento dos teores de fibras das amostras extrusadas pode ser explicado pela formação de amido resistente e de glucanos indigeríveis através dos processos de gelatinização e retrogradação do amido e das reações de transglicosidação que ocorrem durante a





extrusão aumentando o teor de fibras insolúveis (ROBIN; SCHUCHMANN; PALZER, 2012). Além disso, durante o processo de extrusão ocorrem reações, como a de Maillard, e a formação de interações covalentes entre macromoléculas que resultam em complexos insolúveis que podem ser contabilizados como fibras por não serem digeridos por enzimas digestivas (VASANTHAN *et al.*, 2002).

A redução nos teores de lipídeos pode ser atribuída à formação de complexos de ácidos graxos e amilose. Durante a extrusão, devido às altas temperaturas e a umidade, a estrutura do amido é modificada, pois, as regiões amorfas e cristalinas do amido começam a expor mais as moléculas de amilose durante o processo de gelatinização (CHAO *et al.*, 2018). A maior exposição das moléculas de amilose permite que a porção de hidrocarbonetos dos lipídeos entremeie na estrutura helicoidal da amilose, resultando na formação de complexos mais difíceis de serem extraídos (GOBBO-NETO; GATES; LOPES, 2008).

O decréscimo do teor de cinzas pode ser devido às altas temperaturas utilizadas durante a extrusão, que alteram a estrutura conformacional das macromoléculas, principalmente nas proteínas, gerando desestabilização e ruptura das conexões existentes entre os micronutrientes, como minerais, e essas macromoléculas, resultando em a perda de tais componentes durante o processo (GOGICHAEVA; WILLIAMS; ALTERMAN, 2007).

Os valores observados para as amostras extrusadas de ambos os genótipos, SC 319 e BRS 332, estão de acordo com outros trabalhos como os de Arbex *et al.* (2018) e Lopes *et al.* (2018) com grãos de sorgo extrusados em relação aos carboidratos (71,04 e 58,16%), proteínas (11,26 e 12,20%), lipídeos (0,41 e 2,30%), cinzas (1,87 e 1,38%) e fibras (8,84 e 14,59%), sendo as diferenças atribuídas aos diferentes genótipos dos trabalhos e as condições edafoclimáticas, que interferem na deposição de nutrientes (BABUJIA *et al.*, 2015).

As características nutricionais dos genótipos de sorgo avaliados se assemelham aos cereais mais tradicionais, como milho, trigo e arroz (FRASER; COLLETTE; HANCOCK, 2016). A inserção desses grãos na alimentação humana é de grande interesse, principalmente, dos extrusados que apresentam maior disponibilidade de proteínas e proporcionam uma maior digestibilidade ao amido e as proteínas (TIAN *et al.*, 2018; WEERASOORIYA *et al.*, 2018).

## **Compostos fenólicos e atividade antioxidante**

Os efeitos provocados pela extrusão nos conteúdos de compostos fenólicos totais, extraíveis e ligados em comparação as amostras cruas dos genótipos SC 319 e BRS 332 estão apresentados na Tabela 3. Independentemente do genótipo, o procedimento de extrusão aumentou significativamente as frações de compostos fenólicos, bem como suas capacidades antioxidantes. Distinções estatísticas foram observadas entre as variáveis avaliadas em relação aos genótipos SC 319 e BRS 332, essas podendo serem atribuídas

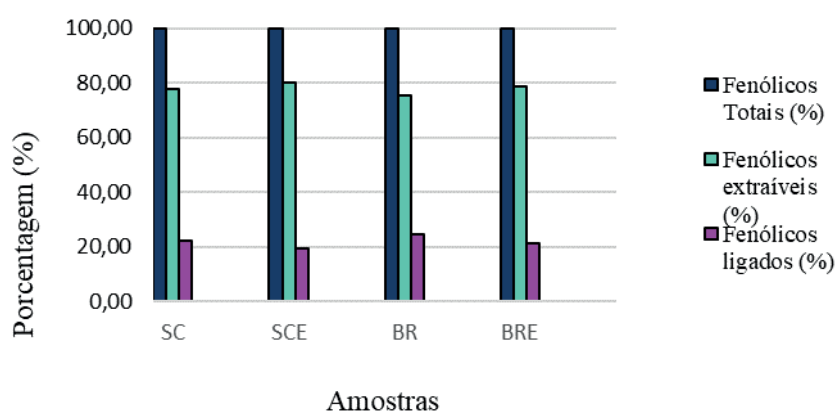


às diferenças genéticas entre os sorgos, como a presença de testa pigmentada contendo taninos no sorgo SC 319.

O uso da extrusão foi benéfico, pois possibilitou aumentos significativos em todas as frações de compostos fenólicos. Nos teores de fenólicos extraíveis esse acréscimo foi de 39,40% (SC 319) e 48,22% (BRS 332), nos fenólicos ligados de 19,94% (SC 319) e 22,52% (BRS 332) e nos fenólicos totais esses foram de 35,09% (SC 319) e 41,87% (BRS 332) em comparação as amostras cruas. Os aumentos podem ser atribuídos à extrusão realizada em produtos de baixa umidade (< 15%) que geram altas taxas de cisalhamento, e essas, combinadas as altas temperaturas e às elevadas velocidades de rotação dos parafusos rompem mais intensamente a parede celular da matriz alimentar, resultando em despolimerização de taninos condensados e liberação de outros fitoquímicos conjugados (DLAMINI; TAYLOR; ROONEY, 2007).

O tratamento de extrusão afetou a proporção de cada fração de compostos fenólicos em relação aos fenólicos totais como demonstrado na Figura 2.

**Figura 2.** Representação das proporções dos compostos fenólicos em relação ao total. SC = sorgo cru do genótipo SC 319; SCE = sorgo extrusado do genótipo SC 319; BR = sorgo cru do genótipo BRS 332; BRE = sorgo extrusado do genótipo BRS 332.



Fonte: (CAMPELO *et al.*, 2020).

Nas amostras extrusadas a fração extraível representou 80,36% (SC 319) e 78,61% (BRS 332) do total, sendo 2,52% (SC 319) e de 3,29% (BRS 332) a mais que nas amostras cruas. Em consequência houve um decréscimo na porcentagem de fenólicos ligados, comprovando que a extrusão resulta na liberação de compostos fenólicos conjugados, tornando-os extraíveis. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Zhang *et al.* (2018), onde verificaram que grãos de arroz extrusados apresentam teores de compostos fenólicos significativamente maiores que grãos crus, e que as frações extraíveis das amostras extrusadas são mais representativas que as cruas.

Observou-se uma elevação na capacidade antioxidante nas amostras extrusadas, acréscimos de 32,08% (SC 319) e 50,06% (BRS 332) pela metodologia ABTS, de 56,09%

(SC 319) e 41,80% (BRS 332) pelo método FRAP e 39% (SC 319) e 17% (BRS 332) pela técnica do DPPH em relação às amostras cruas, o que leva a entender que a maior liberação de constituintes fenólicos durante a extrusão reflete positivamente nos dados de atividade antioxidante das amostras.

Os valores encontrados para atividade antioxidante estão em conformidade com outros trabalhos com grãos de sorgo extrusados como o de Hou *et al.* (2016). Os dados expressos na Tabela 3 evidenciam correlação intensa e positiva entre os teores de compostos fenólicos totais e as atividades antioxidantes ABTS ( $r = 0,968$ ), FRAP ( $r = 0,994$ ) e DPPH ( $r = 0,951$ ), bem como entre as metodologias entre si, ABTS e FRAP ( $r = 0,975$ ); ABTS e DPPH ( $r = 0,963$ ); DPPH e FRAP ( $r = 0,994$ ).

**Tabela 3.** Compostos fenólicos totais, atividades antioxidantes, em base seca, dos genótipos BRS 332 e SC 319, crus e extrusados.

Variáveis	Porção	Genótipo	Tipo de sorgo	
			Cru	Extrusado
Compostos fenólicos totais (mg AGE g <sup>-1</sup> )	CFE	BRS 332	3,38 ± 0,04 <sup>aA</sup>	5,01 ± 0,05 <sup>aB</sup>
		SC 319	10,94 ± 0,16 <sup>bA</sup>	15,25 ± 0,16 <sup>bB</sup>
	CFL	BRS 332	1,11 ± 0,01 <sup>aA</sup>	1,36 ± 0,01 <sup>aB</sup>
		SC 319	3,11 ± 0,01 <sup>bA</sup>	3,73 ± 0,05 <sup>bB</sup>
	CFT	BRS 332	4,49 ± 0,06 <sup>aA</sup>	6,37 ± 0,05 <sup>aB</sup>
		SC 319	14,05 ± 0,15 <sup>bA</sup>	18,98 ± 0,12 <sup>bB</sup>
ABTS (μM trolox. g <sup>-1</sup> )	FE	BRS 332	34,36 ± 0,24 <sup>aA</sup>	54,02 ± 1,76 <sup>aB</sup>
		SC 319	108,11 ± 5,10 <sup>aA</sup>	145,84 ± 1,87 <sup>aB</sup>
	FL	BRS 332	10,30 ± 0,08 <sup>aA</sup>	13,00 ± 0,18 <sup>aB</sup>
		SC 319	23,90 ± 0,45 <sup>bA</sup>	28,52 ± 0,56 <sup>bB</sup>
	Total	BRS 332	44,66 ± 0,23 <sup>bA</sup>	67,02 ± 1,59 <sup>bB</sup>
		SC 319	132,01 ± 1,37 <sup>bA</sup>	174,36 ± 2,41 <sup>bB</sup>
FRAP (mM Fe <sup>2+</sup> . g <sup>-1</sup> )	FE	BRS 332	10,02 ± 0,27 <sup>aA</sup>	14,70 ± 0,02 <sup>aB</sup>
		SC 319	24,61 ± 1,53 <sup>aA</sup>	40,39 ± 1,32 <sup>aB</sup>
	FL	BRS 332	3,21 ± 0,08 <sup>aA</sup>	4,06 ± 0,09 <sup>aB</sup>
		SC 319	8,75 ± 0,04 <sup>bA</sup>	11,68 ± 0,19 <sup>bB</sup>
	Total	BRS 332	13,23 ± 0,30 <sup>bA</sup>	18,76 ± 0,09 <sup>bB</sup>
		SC 319	33,36 ± 1,54 <sup>bA</sup>	52,07 ± 1,15 <sup>bB</sup>
DPPH (μM trolox. g <sup>-1</sup> )	Total	BRS 332	29,80 ± 0,85 <sup>aA</sup>	34,95 ± 2,20 <sup>aB</sup>
		SC 319	42,75 ± 2,02 <sup>bA</sup>	59,37 ± 0,58 <sup>bB</sup>

mg AGE g<sup>-1</sup> = mg de ácido gálico Equivalente / g amostra. Cru = sorgo cru; Extrusado = sorgo extrusado; BRS 332 = genótipo de sorgo de pericarpo vermelho sem testa pigmentada; SC 319 = genótipo de sorgo de pericarpo marrom com testa pigmentada. CFE = compostos fenólicos extraíveis, CFL = compostos fenólicos ligados; CFT = compostos fenólicos totais. FE= fração extraível, FL = Fração ligada. Médias seguidas de letras minúsculas na mesma coluna, dentro da mesma variável, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo Teste t de Student. Médias seguidas de letras maiúsculas na mesma linha não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo Teste t de Student. **Fonte:**(CAMPELO *et al.*, 2020).

Os valores encontrados para compostos fenólicos e atividade antioxidante nos grãos de sorgo, são superiores aos observados para outros cereais (ROCCHETTI *et al.*, 2017; GIORDANO *et al.*, 2017), sugerindo uma incorporação do sorgo na alimentação humana,

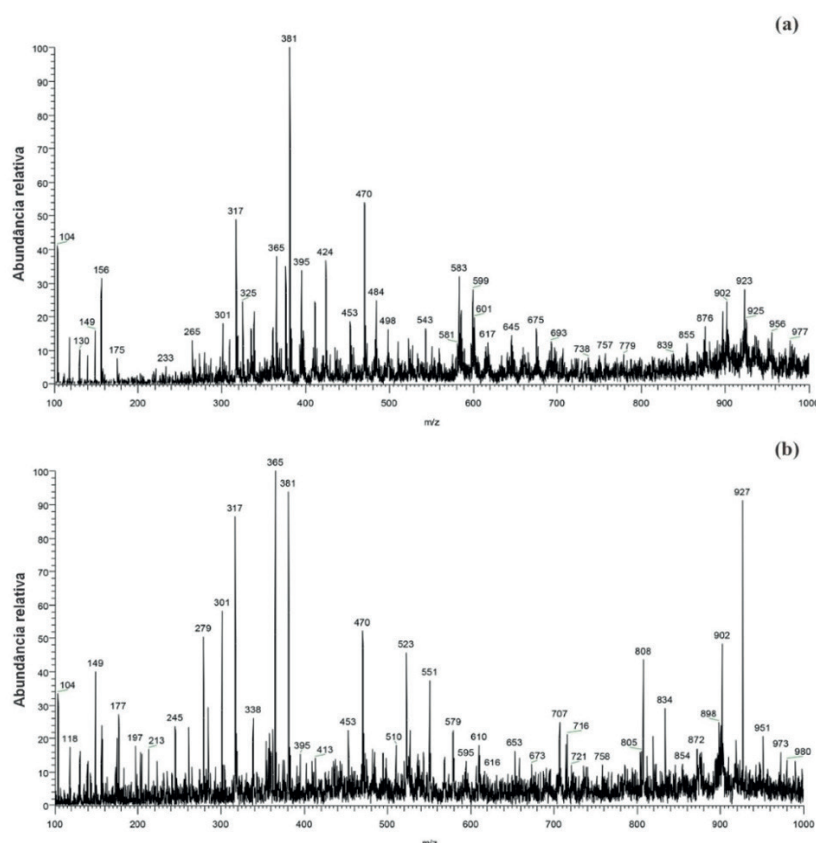


principalmente das formas extrusadas, que apresentam um maior potencial funcional, possibilitando benefícios à saúde.

### Perfil Químico (PS/MS)

Exemplos de espectros (PS-MS) dos perfis químicos dos grãos de sorgo, cru e extrusado, no modo positivo, são mostrados na Figura 3. Foram possivelmente identificados flavonoides, ácidos fenólicos, aminoácidos e açúcares.

**Figura 3.** Representação de (a) PS (+) – MS de uma amostra crua, (b) PS (+) – MS de uma amostra extrusada (BRS 332).



Fonte:(CAMPELO *et al.*, 2020)

O processo de extrusão influenciou positivamente a detecção de compostos químicos nos genótipos SC 319 e BRS 332, promovendo uma maior identificação de compostos nas amostras extrusadas, principalmente de sorgo SC 319.

No modo de ionização positivo foram observados 2 compostos a mais nas amostras extrusadas, e no modo negativo 18 compostos a mais. Tal resultado corrobora as informações anteriores, que relatam que a extrusão termoplástica expõe mais a matriz alimentar resultando em uma maior liberação de compostos químicos. Em relação aos genótipos, em ambos os modos de ionização, observou-se que alguns compostos só foram detectados no genótipo SC 319. Isso pode ser relacionado a presença de tanino nessa variedade e ao



fato que a maioria dos compostos fenólicos estão presentes nas camadas mais externas do grão, como na testa pigmentada, região esse presente apenas no sorgo SC 319 (SALAZAR-LOPEZ *et al.*, 2018).

### PS(+)-MS impressão digital

A análise dos grãos de sorgos por espectrometria de massa com ionização ambiente por *paper spray* permitiu a identificação de diversas classes de constituintes químicos. Em todas as amostras, sete flavonas, dois flavonóis, um açúcar e três aminoácidos foram identificados. Os possíveis compostos identificados, no modo de ionização positivo, nas impressões digitais estão descritos Tabela 4.

**Tabela 4.** Compostos identificados nas amostras de sorgo por PS(+)-MS

Possível identificação	m/z	MS/MS	Amostras				Referência
			SC	SCE	BR	BRE	
Betaina de glicina	118	59	x	x	x	x	SERVILLO <i>et al.</i> , 2017
Histidina	156	110	x	x	x	x	OZCAN; SENYUVA, 2006; GOGICHAeva, 2006
L-arginina	175	116	x	x	x	x	GOGICHAeva, 2006
3-O-metilquercetina	317	301; 274; 273	x	x	x	x	GOBBO-NETO, <i>et al.</i> , 2008
Sacarose	381	201; 219	x	x	x	x	SILVA <i>et al.</i> , 2019
Apigenina mono - C-glicosídeo	433	361; 349; 337; 323	nd	x	nd	nd	CAVALIERE <i>et al.</i> , 2005
C-hexosil-crisoseriol	463	445; 427; 409; 391; 379; 343; 301	x	x	x	x	CAVALIERE <i>et al.</i> , 2005
N- (p-Coumaroil) -N'-feruloil espermidina	468	177; 451	nd	x	nd	nd	HANDRICK; VOGT, FROLOV, 2010
4,5 – dimetil luteolina - 8 - C - glucosídeo	477	327; 411	x	x	x	x	COLOMBO <i>et al.</i> , 2006
Tricina O-hexosídeo	493	331	x	x	x	x	CAVALIERE <i>et al.</i> , 2005
Schaftosídeo	565	379; 457; 469; 481; 511; 529; 547	x	x	nd	nd	GALLAND <i>et al.</i> , 2014
(apigenina - 6C - glucosídeo-8C - arabinosídeo)	579	561; 525	x	x	x	x	GOBBO-NETO, <i>et al.</i> , 2008; GOBBO-NETO, 2008
6,8-di-C-β-glucopiranosil-crisina	581	299; 353; 395; 509; 545; 563	x	x	x	x	CAVALIERE <i>et al.</i> , 2005
C-hexosil-C-pentosil-luteolina	597	319	x	x	x	x	ABU-REIDAH <i>et al.</i> , 2015
Miricetina-hexose	743	431; 611; 743	x	x	x	x	CAVALIERE <i>et al.</i> , 2005
C - hexosil - luteolina - O - hexosídeo - O-pentosídeo	903	739; 271	x	x	x	x	CAVALIERE <i>et al.</i> , 2005

SC=sorgo cru do genótipo SC 319; SCE= sorgo extrusado do genótipo SC 319; BR= sorgo cru do genótipo BRS 332; BRE = sorgo extrusado do genótipo BRS 332. Nd = não detectado. **Fonte:**(CAMPELO *et al.*, 2020).

Nas amostras extrusadas, especificamente no sorgo extrusado SC 319, foram identificados dois compostos não identificados nas demais, uma flavona, Apigenina mono-C-glicosídeo (*m/z* 433) e um ácido cinâmico, N-(p-Coumaroil)-N'-feruloil espermidina (*m/z* 468). Comparando os genótipos, observou-se que uma flavona, Schaftoside (*m/z* 565) pertencente às apigeninas foi identificada apenas no genótipo SC 319, tanto no cru quanto no extrusado.

Nas flavonas, as luteolinas e as apigeninas foram os constituintes predominantes nos grãos de sorgo, destacando-se os compostos glicosilados (*m/z* 477) e (*m/z* 903) identificados



no presente estudo (NABAVI *et al.*, 2015; CARDOSO *et al.*, 2015). No grupo dos flavonóis, as moléculas mais proeminentes nos cereais, incluindo o sorgo, são os derivados glicosilados de quercetinas, kaempferol e miricetina, destacando-se a presença de 3-O-metilquercetina ( $m/z$  317), conhecida como isorhamnetina e formada pela metilação de quercetina e miricetina-hexose ( $m/z$  743), uma forma glicosilada de miricetina no presente estudo (PRZYBYLSKA-BALCEREK; FRANKOWSKI; STUPER-SZABLEWSKA, 2019).

Os flavonoides citados são metabolitos secundários de estruturas polifenólicas com resíduos distintos ligados aos anéis fenólicos, que são amplamente associados a diversos efeitos benéficos a saúde, por apresentarem funções antioxidante, anticancerígena, anti-inflamatórios, antivirais, cardioprotetora e outras (WANG; LI; BI, 2018).

Nas amostras de sorgo, três aminoácidos foram identificados, porém aponta-se como destaque a arginina ( $m/z$  175) visto que sua presença em grãos de sorgo pode afetar a coloração pós processamento desse cereal, como no caso de amostras extrusadas, pois o resíduo amino da arginina, assim como o da lisina participam efetivamente da Reação de Maillard (DENG *et al.*, 2017).

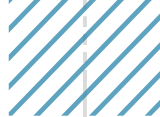
### PS(-)-MS impressão digital

Dos possíveis compostos químicos identificados nas impressões digitais no modo de ionização negativo (Tabela 5) vinte e três estavam presentes em todas as amostras (seis ácidos cinâmicos, oito flavonas, uma flavanona, dois flavonóis, dois flavan-3-óis, uma antocianina, dois glicerídeos propano e um açúcar), nove em ambas as amostras extrusadas (um ácido benzoico, três flavonas, três flavan-3-óis, um flavonóis e um glicerídeo propano), nove exclusivamente no sorgo extrusado SC 319 (quatro ácidos benzoicos, um ácido cinâmico, uma flavona, um flavan-3-ol e dois flavonóis), e oito nas amostras crua e extrusada SC 319 (três ácidos cinâmicos, uma flavona, uma flavanona, dois flavan-3-óis e um flavonol).

**Tabela 5.** Compostos identificados nas amostras de sorgo por PS(-)-MS

Possível Identificação	$m/z$	MS/MS	Amostras				Referência
			SC	SCE	BR	BRE	
Isômero de ácido hidrobenzóico	137	93	nd	x	nd	nd	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Vanilina	151	123; 136	nd	x	nd	x	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Ácido protocatequico	153	109	nd	x	nd	nd	KANG <i>et al.</i> , 2016
Ácido p-cumárico	165	119; 147	x	x	nd	nd	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Isômero de ácido vanílico	167	123	nd	x	nd	nd	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Ácido cafeico	179	135	x	x	x	x	OBOH <i>et al.</i> , 2016; DEVIL <i>et al.</i> , 2012
Ácido di-hidro-cafeico	181	137	x	x	nd	nd	KANG <i>et al.</i> , 2016; WIZI <i>et al.</i> , 2018
Ácido ferúlico	193	134; 149; 178	x	x	nd	nd	KANG <i>et al.</i> , 2016
Ácido hidroxibenzílico málico (Ácido eucômico)	239	195; 179; 177; 149; 133	nd	x	nd	nd	ZHANG; JUNG; ZHAO, 2016
Apigeninidina	253	179; 209; 225	x	x	x	x	WU <i>et al.</i> , 2016

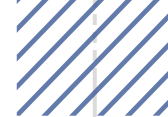




Possível Identificação	m/z	MS/MS	Amostras				Referência
			SC	SCE	BR	BRE	
1-O-Dihydrocafeoil glicerol	255	135; 136; 137; 161; 162; 163; 179	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Ácido coumaroil aspártico	278	260; 234; 216	x	x	x	x	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Luteolina	285	165; 167; 175; 191; 197; 199; 201; 213; 217; 223; 239; 241; 243; 257; 267	x	x	nd	nd	KANG <i>et al.</i> , 2016
Catequina	289	125; 179; 205; 231; 245	x	x	nd	nd	KANG <i>et al.</i> , 2016
Quercetina	301	179; 151	x	x	nd	nd	ABU-REIDAH <i>et al.</i> , 2014
Epigallocatequina	305	125; 179; 219; 261	x	x	nd	nd	ZHANG: JUNG & ZHAO, 2016; WU <i>et al.</i> , 2017
Isorhamnetina	315	300	nd	x	nd	nd	KANG <i>et al.</i> , 2016
Tricina	329	314	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Isômero de glicose da galoil	331	125; 169	nd	x	nd	nd	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Ácido cafeoilquínico	353	179; 191	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Curcumina	367	134; 149; 173; 217	x	x	x	x	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Sacarose	377	341	x	x	x	x	SILVA <i>et al.</i> , 2019; ISWALDI <i>et al.</i> , 2011
1,3-O-Dicaffeoil glicerol	415	135; 161; 179; 253	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
1,3-O-cafeoil-di-hidrocafeoil-glicerol	417	162; 254; 255	nd	x	nd	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Apigenina-6-C-glucosídeo (isovitexina)	431	269; 341	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Naringenina hexosídeo II	433	271; 313; 415	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Taxifolina hexosídeo	435	285; 303; 399	x	x	x	x	WU <i>et al.</i> , 2017
Luteolina-7-O-glucosídeo	447	285; 327	x	x	x	x	JAISWAL; JAYASINGHE; KUHNERT, 2012
Hexosídeo de di hidro kaempferol	449	269; 287; 329; 405	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Catequina hexosídeo	451	289	nd	x	nd	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Derivado do ácido cafeico	459	383; 281; 251; 161	x	x	x	x	ISWALDI <i>et al.</i> , 2011
Chrisoeriol hexosídeo	461	299; 341	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Quecertina hexosídeo	463	301	nd	x	nd	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
Hexosídeo de taxifolina	465	177; 259; 285; 303; 447	x	x	x	x	KANG <i>et al.</i> , 2016
(Epi) galocatequina hexose	467	423; 329	nd	x	nd	x	ZHANG: JUNG; ZHAO, 2016
Arabinosídeo de apigenina 6,8-di-C	533	473; 443	nd	x	nd	x	CHEN; INBARAJ; CHEN, 2012
Éster metílico de 3,5 - di - O - cafeoilquínico	535	517; 475; 445; 415; 373; 253	x	x	x	x	FIGUEIRINHA <i>et al.</i> , 2008
6-C-pentosil-8-C-pentosil luteolina	549	369; 429; 459; 489; 531	x	x	x	x	JAISWAL; JAYASINGHE; KUHNERT, 2012
6-C-pentosil-8-C-hexosil apigenina	563	545; 503; 473; 443; 425; 413; 383; 353	x	x	x	x	JAISWAL; JAYASINGHE; KUHNERT, 2012
X''- O-Rhamnosil C- (6- desoxi-pentohexos-u-losil) luteolina	575	531; 429; 411; 367	nd	x	nd	nd	JAISWAL; JAYASINGHE; KUHNERT, 2012
(Epi) catequina- (Epi) catequina (procianidina B IV)	577	451; 425; 407; 289; 287	x	x	x	x	WIZI <i>et al.</i> , 2018
6-C-Hexosil-8-C-pentosil Luteolina	579	561; 519; 489; 459; 441; 429; 399; 369	nd	x	nd	x	JAISWAL; JAYASINGHE; KUHNERT, 2012
Quercetina-3-O-arabinoil glicosídeo	595	301	nd	x	nd	x	ABU-REIDAH <i>et al.</i> , 2014
Luteolin-8-C-glucósido-7-O-glucosídeo (orientina-7-O-glucosídeo)	609	447; 327	x	x	x	x	CHEN; INBARAJ; CHEN, 2012
Eriodictiol-di-C-di hexosídeo	611	593; 575; 491; 473; 287	x	x	nd	nd	ZHANG: JUNG & ZHAO, 2016
Isômero de (Epi) catequina-3-O-di-hexosídeo	613	451; 433; 289; 245	nd	x	nd	x	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Tricina-7-O-glucosídeo-4''-O-ramnósido	637	491; 329	x	x	x	x	CHEN; INBARAJ; CHEN, 2012
Kaempferol 3-rutinosídeo-7-ramnósido	739	593	nd	x	nd	nd	MARTINI; CONTE; TAGLIAZUCCHI, 2018
Quercetina di-desoxihexose	755	446	nd	x	nd	nd	ZHANG: JUNG; ZHAO, 2016

SC=sorgo cru do genótipo SC 319; SCE= sorgo extrusado do genótipo SC 319; BR= sorgo cru do genótipo BRS 332; BRE = sorgo extrusado do genótipo BRS 332. Nd = não detectado. **Fonte:**(CAMPELO *et al.*, 2020).





O açúcar identificado em todas as amostras foi a sacarose ( $m/z$  377), carboidrato que, juntamente com o amido, são predominantes em grãos de sorgo. O acúmulo de açúcar em variedades de sorgo é relacionado a mecanismos de defesas em situações de estresses, o que garante as atividades metabólicas de desenvolvimentos das plantas e grãos (HUSSEIN *et al.*, 2018).

No presente estudo foram detectados os ácidos fenólicos predominantes em grãos de sorgo, dentre eles três ácidos cinâmicos, o ácido caféico ( $m/z$  179), o Ácido *p*-cumárico ( $m/z$  165) e o ácido ferúlico ( $m/z$  193), além do ácido clorogênico, cafeoilquínico ( $m/z$  353), e seu derivado éster metílico de 3,5-di-O-cafeoilquinico ( $m/z$  535), e um ácido benzoico, o ácido protocatecuico ( $m/z$  153) (SUN *et al.*, 2014).

Os ácidos cinâmicos são encontrados na forma integra ou combinados a outras moléculas como glicose, ésteres e outros ácidos, sendo o mais comum o ácido clorogênico, uma combinação de ácido quinico e caféico. Os ácidos benzoicos também podem ser encontrados em ambas as formas, porém sua forma conjugada ocorre, principalmente, com glicosídeos.<sup>75</sup> Os ácidos hidroxicinâmicos mais comuns são os ácidos cafeico, *p*-cumárico e ferúlico, e os ácidos benzoicos são os ácidos protocatecuico, gálico, siríngico, vanílico, gálico todos já relacionados a funções, antidiabete, anti-inflamatória e antioxidante (BEM MRID *et al.*, 2019; TAOFIQ *et al.*, 2017).

Na classe dos flavonoides, foram identificadas as subclasses flavonas, flavanonas, flavan-3-óis, flavonóis e as antocianinas. A presença das flavonas apigenina-6-C-glucosídeo ( $m/z$  431) e luteolina-7-O-glucosídeo ( $m/z$  447) reafirmam a abundância desses grupos em grãos de sorgo (NABAVI *et al.*, 2015). Outro destaque no grupo das flavonas é o constituinte Tricina ( $m/z$  329), que é um metabolito presente em cereais e correlacionado a várias ações como a antioxidantes e antiinflamatórias (CHANDRASEKARA, 2019).

Nos flavonóis cita-se como destaque o Taxifolina hexosídeo ( $m/z$  435) apontado em algumas variedades de sorgo como o polifenol mais abundante (LI *et al.*, 2015). Já entre as flavanonas evidencia-se as naringeninas, como a Naringenina hexosídeo II ( $m/z$  433) que, juntamente com os eritrióis e seus derivados, são as principais flavanonas encontradas em grãos de sorgo (LUO *et al.*, 2018).

Na subclasse flavan-3-ol ressalta-se os compostos catequina ( $m/z$  289), catequina hexosídeo ( $m/z$  451), Epigallocatequina ( $m/z$  305) e Epigallocatequina hexose ( $m/z$  467). As catequinas e as epigallocatequinas são isômeros geométricos que apresentam dois anéis benzênicos interligados por um anel pirano, possuindo configuração *trans* e *cis*, respectivamente, e apresentando distintas bioatividades (MASSEY *et al.*, 2016). Em grãos de sorgo, as catequinas representam uma grande proporção do total dos compostos fenólicos (LIU *et al.*, 2013).





As 3-desoxiantocianidinas são as antocianinas encontradas exclusivamente em grãos de sorgo, constituídas pela luteolinidina e pela apigeninidina e responsáveis pela coloração do grão. Suas moléculas não apresentam uma hidroxila na posição C3, o que resulta em maior estabilidade térmica e a variações de pH e possibilita o uso como corante natural (OBOH *et al.*, 2013). A apigeninidina ( $m/z$  253), identificada no presente trabalho, é encontrada em variadas concentrações em sorgo de pericarpo preto, marrom e vermelho (DEVIL; SARAVANAKUMAR; MOHANDAS, 2012).

Três compostos pouco conhecidos foram identificados no presente trabalho, 1-O-Dihydrocaffeoil glicerol ( $m/z$  255), 1,3-O-Dicaffeoil glicerol ( $m/z$  415) e 1,3-O-cafeoil-dihydrocaffeoil-glicerol ( $m/z$  417), esses pertencentes a classe dos glicerídeos fenilpropanos, que são ésteres de glicerol de ácidos fenólicos. Tais compostos foram mencionados como sendo uma das fontes de ácidos fenólicos nos grãos de sorgo no trabalho de Salazar-Lopez *et al.* (2018), e identificados nos estudos de Kang *et al.* (2016) e Wu *et al.* (2018) com grãos sorgo.

Os constituintes químicos citados acima apresentaram funções bioativas benéficas a saúde, como elevada capacidade antioxidante (TAOFIQ *et al.*, 2017), ação anti-inflamatória (CARDOSO *et al.*, 2017), antibacteriana (IDE *et al.*, 2016), antifúngica (CHANDRASEKARA, 2019), antiviral (ZHU *et al.*, 2017), e anticâncer (XIANG *et al.*, 2016), o que demonstra o potencial funcional acumulativo de todos os compostos químicos presentes na matriz alimentar rica e complexa que é o sorgo.

### **Análise de componentes principais (ACP)**

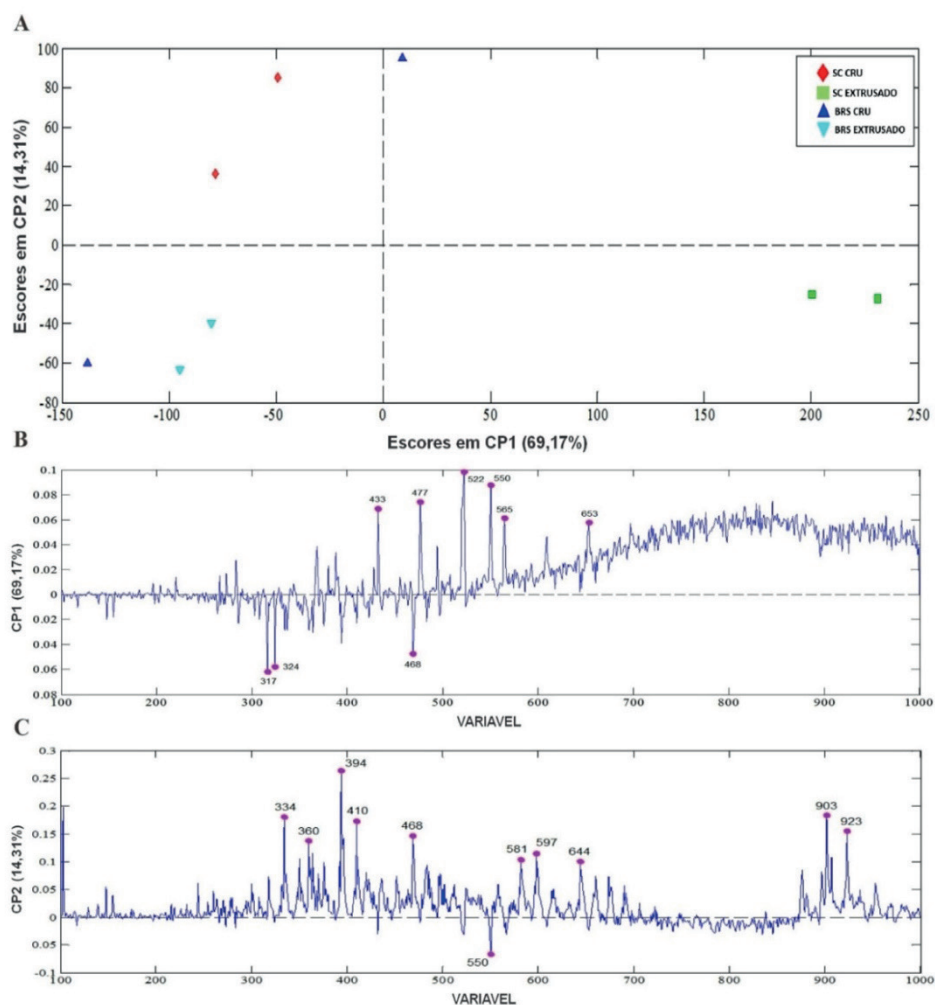
Em adição à identificação de constituintes químicos foi realizada uma análise de componentes principais entre as amostras cruas e extrusadas dos genótipos SC 319 e BRS 332. A geração de matrizes de dados usando os espectros de massas nos modos de ionização positivo e negativo, (+) PS-MS e (-) PS-MS, originou dois modelos de componentes principais.

Os modelos obtidos foram elaborados elegendo-se dois componentes principais (CP1 e CP2), que explicaram respectivamente, 83,48% (modo de ionização positivo) e 91,94% (modo de ionização negativo) da variabilidade total dos dados, constatando diferença entre as amostras devido ao tratamento de extrusão e ao genótipo conforme Figura 4.





**Figura 4.** Escores CP1 e CP2 no modo de ionização positivo (A) Representação das cargas responsáveis pela discriminação dos escores das amostras em CP 1 (B) e em CP 2 (C). SC cru (sorgo cru do genótipo SC 319). SC extrusado (sorgo extrusado do genótipo SC 319) BR cru (sorgo cru do genótipo BRS 332) BR extrudado (sorgo extrusado do genótipo BRS 332).

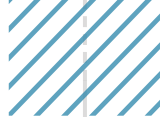


Fonte:(CAMPELO *et al.*, 2020).

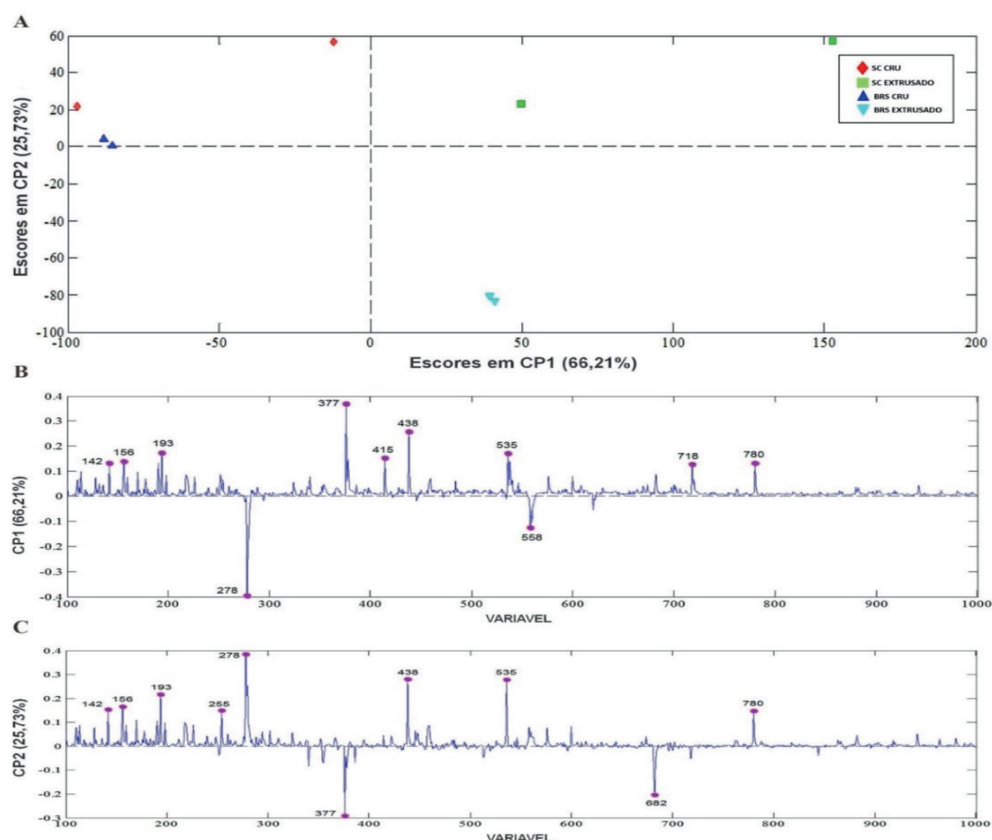
Os compostos químicos detectados no modo de ionização positivo (Figura 4) permitiram a diferenciação dos genótipos SC 319 e BRS 332. O CP1 (69.17% de variabilidade de dados) separou a amostra extrusada SC (score positivo) e da extrusada BR (score negativo), sendo essa diferenciação possível através da geração dos íons de  $m/z$  433, 477, 522, 550, 565 e 653 (valores positivos) e dos íons com  $m/z$  317, 324 e 468 (valores negativos). O CP2 (14.31% de variabilidade de dados) evidenciou a discriminação de todas as amostras cruas SC (score positivo) de algumas amostras cruas BR (score negativo) através dos íons de  $m/z$  334, 360, 394, 410, 468, 581, 597, 644, 903 e 923 (valores positivos) e 550 (valores negativos).

No modo de ionização negativo, os compostos detectados permitiram discriminar as amostras pelo tratamento (Figura 5).





**Figura 5.** Escores CP1 e CP2 no modo de ionização negativo (A) Representação das cargas responsáveis pela discriminação dos escores das amostras em CP 1 (B) e em CP 2 (C). SC cru (sorgo cru do genótipo SC 319). SC extrusado (sorgo extrusado do genótipo SC 319) BR cru (sorgo cru do genótipo BRS 332) BR extrudado (sorgo extrusado do genótipo BRS 332).



Fonte: (CAMPELO *et al.*, 2020).

O CP1 (66.21% da variabilidade dos dados) separou as amostras extrusadas dos genótipos SC 319 e BRS 332 (score positivo) das amostras cruas dos sorgos SC 319 e BRS 332, comportamento devido aos íons de  $m/z$  142, 156, 193, 377, 415, 438, 535, 718 e 780 (valores positivos) e dos íons de  $m/z$  278 e 558 (valores negativos).

Os CP1 e CP2 no modo de ionização positivo (Figura 4), bem como os CP1 e CP2 no modo de ionização negativo (Figura 5), demonstram as diferenças entre os modelos obtidos a partir dos constituintes químicos 3-O-metilquercetina, apigenina mono-C-glucosídeo, N-(p-coumaroil)-N'-feruloylspermidina, 4,5-dimetil-8-C-glicosídeo, schaftoside, C-hexosil-C-pentossil-luteolina, mircetina-hexose e O,C-ramnosil-glicosil-apigenina-O-dihexosídeo identificados no modo de ionização positivo, e pelos compostos ácido ferúlico, sacarose, 1-O-diidrocafeoilglicerol, 1,3-dicoacoilglicerol, tricina-O-hexosídeo e ácido coumaroil aspártico detectados no modo de ionização negativo.

Sendo assim, o uso da análise de PS/MS bem como o da análise de componentes principais permite caracterizar eficientemente o conteúdo de compostos fenólicos das amostras estudadas, evidenciando os efeitos da extrusão e as características genéticas específicas de cada genótipo de sorgo através de análises rápidas e de baixo custo.



## ■ CONCLUSÃO

O uso da extrusão termoplástica produziu efeitos positivos nas características nutricionais dos grãos de sorgo, elevando os teores de fibras, favorecendo a digestibilidade do amido, inclusive do genótipo contendo taninos (SC 319).

O processo de extrusão aumentou a liberação de compostos fenólicos totais como constatado pela redução dos teores de compostos fenólicos ligados, pelo aumento da concentração de compostos fenólicos extraíveis e pela maior identificação de compostos fenólicos nas amostras extrusadas. Predominantemente, os flavonoides das classes das flavonas, flavonóis e ácidos fenólicos, retratados no perfil de constituintes químicos do sorgo extrusado permitem concluir que esse tratamento é capaz de melhorar a disponibilidade de compostos com características bioativas, constituindo-se assim uma vantagem em relação ao sorgo cru não tratado.

## ■ REFERÊNCIAS

1. ABU-REIDAH, I. M. *et al.* UHPLC-ESI-QTOF-MS-based metabolic profiling of *Vicia faba* L. (Fabaceae) seeds as a key strategy for characterization in foodomics. **Electrophoresis**, v. 35, n. 11, p. 1571–1581, jun. 2014. doi:10.1002/elps.201300646
2. ABU-REIDAH, I. M. *et al.* HPLC–DAD–ESI-MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits. **Food Chemistry**, v. 166, p. 179–191, jan. 2015. doi:10.1016/j.foodchem.2014.06.011
3. ALBERICI, R. M. *et al.* Ambient mass spectrometry: bringing MS into the “real world”. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 1, p. 265–294, 3 set. 2010. doi:10.1007/s00216-010-3808-3
4. ANUNCIAÇÃO, P. C. *et al.* Comparing sorghum and wheat whole grain breakfast cereals: Sensorial acceptance and bioactive compound content. **Food Chemistry**, v. 221, p. 984–989, abr. 2017. doi:10.1016/j.foodchem.2016.11.065
5. AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 19th. ed. Gaithersburg, Maryland, EUA. 2018.
6. ARBEX, P. M. *et al.* Extruded sorghum flour (*Sorghum bicolor* L.) modulate adiposity and inflammation in high fat diet-induced obese rats. **Journal of Functional Foods**, v. 42, p. 346–355, mar. 2018. doi:10.1016/j.jff.2018.01.010
7. ARRANZ, S. *et al.* High Contents of Nonextractable Polyphenols in Fruits Suggest That Polyphenol Contents of Plant Foods Have Been Underestimated. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 16, p. 7298–7303, 26 ago. 2009. doi:10.1021/jf9016652
8. BABUJIA, L. C. *et al.* Chemical composition of grains from glyphosate-resistant soybean and its conventional parent under different edaphoclimatic conditions in Brazil. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 37, n. 4, p. 463, 1 out. 2015. doi:10.4025/actasciagron.v37i4.25108



9. BEN MRID, R. *et al.* New insights into the therapeutic effects of phenolic acids from sorghum seeds. **Journal of Reports in Pharmaceutical Sciences**, v. 8, n. 1, p. 91, 2019. doi:10.4103/jrptps.jrptps\_6\_18
10. BUITIMEA-CANTÚA, N. E.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. Phenolic-Protein Interactions: Effects on Food Properties and Health Benefits. **Journal of Medicinal Food**, v. 21, n. 2, p. 188–198, fev. 2018. doi:10.1089/jmf.2017.0057
11. CARDOSO, L. DE M. *et al.* Phenolic compounds profile in sorghum processed by extrusion cooking and dry heat in a conventional oven. **Journal of Cereal Science**, v. 65, p. 220–226, set. 2015. doi:10.1016/j.jcs.2015.06.015
12. CARNEIRO, O. S.; COVAS, J. A.; VERGNES, B. Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 7, p. 1419–1430, 14 nov. 2000. doi:10.1002/1097-4628(20001114)78:7<1419::AID-APP130>3.0.CO;2-B
13. CAVALIERE, C. *et al.* Identification and mass spectrometric characterization of glycosylated flavonoids in Triticum durum plants by high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 19, n. 21, p. 3143–3158, 15 nov. 2005. doi:10.1002/rcm.2185
14. CHAIDEZ-LAGUNA, L. D. *et al.* Corn proteins solubility changes during extrusion and traditional nixtamalization for tortilla processing: A study using size exclusion chromatography. **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 351–357, maio 2016. doi:10.1016/j.jcs.2016.04.004
15. CHANDRASEKARA, A.; Phenolic Acids. **Encyclopedia of Food Chemistry**. v.3, p.534-545, 2019.
16. CHANTADA-VÁZQUEZ, M. P. *et al.* Spectrometric-based techniques for metal-binding protein assessment in clinical, environmental, and food samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, n. 2, p. 145–174, 7 fev. 2017. doi:10.1080/05704928.2016.1213736
17. CHAO, C. *et al.* Mechanisms Underlying the Formation of Complexes between Maize Starch and Lipids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 272–278, 10 jan. 2018. doi:10.1021/acs.jafc.7b05025
18. CHEN, H.-J.; INBARAJ, B. S.; CHEN, B.-H. Determination of Phenolic Acids and Flavonoids in Taraxacum formosanum Kitam by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Coupled with a Post-Column Derivatization Technique. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 1, p. 260–285, 27 dez. 2012. doi:10.3390/ijms13010260
19. COLOMBO, R. *et al.* On-line identification of further flavone C- and O-glycosides from sugarcane (Saccharum officinarum L., Gramineae) by HPLC-UV-MS. **Phytochemical Analysis**, v. 17, n. 5, p. 337–343, set. 2006. doi:10.1002/pca.923
20. DE MORAIS CARDOSO, L. *et al.* Sorghum (Sorghum bicolor L.): Nutrients, bioactive compounds, and potential impact on human health. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 2, p. 372–390, 22 jan. 2017. doi:10.1080/10408398.2014.887057
21. DENG, Y. *et al.* Effect of Maillard induced glycation on protein hydrolysis by lysine/arginine and non-lysine/arginine specific proteases. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 210–219, ago. 2017. doi:10.1016/j.foodhyd.2017.02.007
22. DEVI, P. S.; SARAVANAKUMAR, M.; MOHANDAS, S.; The effects of temperature and pH on stability of anthocyanins from red sorghum (Sorghum bicolor) bran. **International Journal of Food Science**. v.6, p.567-573, 2012.



23. DLAMINI, N. R.; TAYLOR, J. R. N.; ROONEY, L. W. The effect of sorghum type and processing on the antioxidant properties of African sorghum-based foods. **Food Chemistry**, v. 105, n. 4, p. 1412–1419, jan. 2007. doi:10.1016/j.foodchem.2007.05.017
24. DUNN, K. L. *et al.* Interaction of Sorghum Tannins with Wheat Proteins and Effect on in Vitro Starch and Protein Digestibility in a Baked Product Matrix. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 1234–1241, 4 fev. 2015. doi:10.1021/jf504112z
25. EIGENVECTORS RESEARCH: Manson, WA, U. **PLS Toolbox, version 5.2.2.**, 2009.
26. FIGUEIRINHA, A. *et al.* Cymbopogon citratus leaves: Characterization of flavonoids by HPLC–PDA–ESI/MS/MS and an approach to their potential as a source of bioactive polyphenols. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 718–728, out. 2008. doi:10.1016/j.foodchem.2008.02.045
27. FRASER, K.; COLLETTE, V.; HANCOCK, K. R. Characterization of Proanthocyanidins from Seeds of Perennial Ryegrass ( *Lolium perenne* L.) and Tall Fescue ( *Festuca arundinacea* ) by Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 35, p. 6676–6684, 7 set. 2016. doi:10.1021/acs.jafc.6b02563
28. GALLAND, M. *et al.* Compartmentation and Dynamics of Flavone Metabolism in Dry and Germinated Rice Seeds. **Plant and Cell Physiology**, v. 55, n. 9, p. 1646–1659, set. 2014. doi:10.1093/pcp/pcu095
29. GIORDANO, D. *et al.* Bioactive compound and antioxidant activity distribution in roller-milled and pearled fractions of conventional and pigmented wheat varieties. **Food Chemistry**, v. 233, p. 483–491, out. 2017. doi:10.1016/j.foodchem.2017.04.065
30. GOBBO-NETO, L.; GATES, P. J.; LOPES, N. P. Negative ion ‘chip-based’ nanospray tandem mass spectrometry for the analysis of flavonoids in glandular trichomes of *Lychnophora ericoides* Mart. (Asteraceae). **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 22, n. 23, p. 3802–3808, 15 dez. 2008. doi:10.1002/rcm.3802
31. GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Online Identification of Chlorogenic Acids, Sesquiterpene Lactones, and Flavonoids in the Brazilian Arnica *Lychnophora ericoides* Mart. (Asteraceae) Leaves by HPLC–DAD–MS and HPLC–DAD–MS/MS and a Validated HPLC–DAD Method for Their Simultaneous Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 1193–1204, fev. 2008. doi:10.1021/jf072812l
32. GOGICHAIEVA, N. V.; WILLIAMS, T.; ALTERMAN, M. A. MALDI TOF/TOF tandem mass spectrometry as a new tool for amino acid analysis. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 18, n. 2, p. 279–284, fev. 2006. doi:10.1016/j.jasms.2006.09.013
33. GÓMEZ-RÍOS, G. A. *et al.* Biocompatible Solid-Phase Microextraction Nanoelectrospray Ionization: An Unexploited Tool in Bioanalysis. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 1259–1265, 19 jan. 2016. doi:10.1021/acs.analchem.5b03668
34. HANDRICK, V.; VOGT, T.; FROLOV, A. Profiling of hydroxycinnamic acid amides in *Arabidopsis thaliana* pollen by tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 7–8, p. 2789–2801, 9 dez. 2010. doi:10.1007/s00216-010-4129-2
35. HARTZFELD, P. W. *et al.* Determination of Hydrolyzable Tannins (Gallotannins and Ellagitannins) after Reaction with Potassium Iodate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 1785–1790, mar. 2002. doi:10.1021/jf0111155
36. HOU, F. *et al.* Enhanced Extraction of Phenolics and Antioxidant Capacity from Sorghum ( *Sorghum bicolor* L . Moench) Shell Using Ultrasonic-Assisted Ethanol–Water Binary Solvent. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 6, p. 1171–1179, dez. 2016. doi:10.1111/jfpp.12699

37. HUMS, M. E. *et al.* Extraction of Surface Wax from Whole Grain Sorghum. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 7, p. 845–852, jul. 2018. doi:10.1002/aocs.12088
38. HUSSEIN, S. R. *et al.* Spectrometric analysis, phenolics isolation and cytotoxic activity of *Stipagrostis plumosa* (Family Poaceae). **Chemical Papers**, v. 72, n. 1, p. 29–37, 28 jan. 2018. doi:10.1007/s11696-017-0254-0
39. IDE, K. *et al.* Anti-influenza Virus Effects of Catechins: A Molecular and Clinical Review. **Current Medicinal Chemistry**, v. 23, n. 42, p. 4773–4783, 30 dez. 2016. doi:10.2174/0929867324666161123091010
40. ISWALDI, I. *et al.* Identification of phenolic compounds in aqueous and ethanolic rooibos extracts (*Aspalathus linearis*) by HPLC-ESI-MS (TOF/IT). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 400, n. 10, p. 3643–3654, 21 jul. 2011. doi:10.1002/jms.2954
41. JAFARI, M.; KOOCHKEI, A.; MILANI, E. Effect of extrusion cooking on chemical structure, morphology, crystallinity and thermal properties of sorghum flour extrudates. **Journal of Cereal Science**, v. 75, p. 324–331, maio 2017. doi:10.1016/j.jcs.2017.05.005
42. JAISWAL, R.; JAYASINGHE, L.; KUHNERT, N. Identification and characterization of proanthocyanidins of 16 members of the *Rhododendron* genus (Ericaceae) by tandem LC-MS. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 47, n. 4, p. 502–515, abr. 2012. doi:10.1002/jms.2954
43. KANG, J. *et al.* Identification and characterization of phenolic compounds in hydromethanolic extracts of sorghum wholegrains by LC-ESI-MSn. **Food Chemistry**, v. 211, p. 215–226, nov. 2016. doi:10.1016/j.foodchem.2016.05.052
44. KHAKIMOV, B.; JESPERSEN, B.; ENGELSEN, S. Comprehensive and Comparative Metabolic Profiling of Wheat, Barley, Oat and Rye Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Advanced Chemometrics. **Foods**, v. 3, n. 4, p. 569–585, 31 out. 2014. doi:10.3390/foods3040569
45. KOA, S. S. *et al.* Extrusion of a model sorghum-barley blend: Starch digestibility and associated properties. **Journal of Cereal Science**, v. 75, p. 314–323, maio 2017. doi:10.1016/j.jcs.2017.04.007
46. LI, M. *et al.* The occurrence of tricin and its derivatives in plants. **Green Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1439–1454, 2015. doi:10.1039/C5GC03062E
47. LIU, M. *et al.* Improved stability of (+)-catechin and (–)-epicatechin by complexing with hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin: Effect of pH, temperature and configuration. **Food Chemistry**, v. 196, p. 148–154, abr. 2016. doi:10.1016/j.foodchem.2015.09.016
48. LOPES, R. de C. S. O. *et al.* Evaluation of the health benefits of consumption of extruded tannin sorghum with unfermented probiotic milk in individuals with chronic kidney disease. **Food Research International**, v. 107, p. 629–638, maio 2018. doi:10.1016/j.foodres.2018.03.004
49. LOYOLA, A. C. *et al.* Use of Paper Spray Mass Spectrometry for Determining the Chemical Profile of Green Cavendish Banana (*Musa AAA*) Peel and Pulp Flours and Evaluation of Its Functional Potential. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2021. doi:10.21577/0103-5053.20200243
50. LUO, X. *et al.* Ultrasound assisted extraction of polyphenolic compounds from red sorghum (*Sorghum bicolor* L.) bran and their biological activities and polyphenolic compositions. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 296–304, fev. 2018. doi:10.1016/j.indcrop.2017.12.019

51. MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Instrução Normativa No. 8: Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade da Farinha de Trigo; Diário Oficial da União (DOU), Brasília, No. 105, de 03/06/2005.
52. MARTINI, S.; CONTE, A.; TAGLIAZUCCHI, D. Comprehensive evaluation of phenolic profile in dark chocolate and dark chocolate enriched with Sakura green tea leaves or turmeric powder. **Food Research International**, v. 112, p. 1–16, out. 2018. doi:10.1016/j.foodres.2018.06.020
53. MASSEY, A. R. *et al.* Pro-apoptotic activity against cancer stem cells differs between different parts of sweet sorghum. **Journal of Functional Foods**, v. 23, p. 601–613, maio 2016. doi:10.1016/j.jff.2016.03.004
54. MATHWORKS: NATICK, MA, U. **MatLab, version 7.9.0.529**, 2009.
55. MORENO, C. R. *et al.* Changes in Nutritional Properties and Bioactive Compounds in Cereals During Extrusion Cooking. In: **Extrusion of Metals, Polymers and Food Products**. InTech, 2018. doi:10.5772/intechopen.68753
56. NABAVI, S. F. *et al.* Luteolin as an anti-inflammatory and neuroprotective agent: A brief review. **Brain Research Bulletin**, v. 119, p. 1–11, out. 2015. doi:10.1016/j.brainresbull.2015.09.002
57. NAYAK, B. *et al.* Effect of Extrusion on the Antioxidant Capacity and Color Attributes of Expanded Extrudates Prepared from Purple Potato and Yellow Pea Flour Mixes. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 6, p. C874–C883, ago. 2011. doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02279.x
58. NJOKWENI, A.; IBRAHEEM, O.; NDIMBA, B. The role of sucrose metabolizing proteins in hyperosmotic stress tolerance in sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). **Plant Omics**, v. 9, n. 3, p. 183–190, 20 jun. 2016. doi:10.21475/poj.16.09.03.p7724
59. OBOH, G. *et al.* Sorghum stem extract modulates Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-ATPase, ecto-5'-nucleotidase, and acetylcholinesterase activities. **Comparative Clinical Pathology**, v. 25, n. 4, p. 749–756, 2 jul. 2016. doi:10.1007/s00580-016-2259-4
60. ÖZCAN, S.; ŞENYUVA, H. Z. Improved and simplified liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry method for the analysis of underivatized free amino acids in various foods. **Journal of Chromatography A**, v. 1135, n. 2, p. 179–185, dez. 2006. doi:10.1016/j.chroma.2006.09.039
61. PANYOO, A. E.; EMMAMBUX, M. N. Amylose-lipid complex production and potential health benefits: A mini-review. **Starch - Stärke**, v. 69, n. 7–8, p. 1600203, jul. 2017. doi:10.1002/star.201600203
62. PATIL, S.; DHAKANE, J.; MAHAPATRA, A.; KAUR, C. Hydration properties and viscosity of sorghum (*Sorghum bicolor* L.) as affected by extrusion processing. **International Journal of Chemical Studies**, v.6, n.1, p.185-189, 2018.
63. PRZYBYLSKA-BALCEREK, A.; FRANKOWSKI, J.; STUPER-SZABLEWSKA, K. Bioactive compounds in sorghum. **European Food Research and Technology**, v. 245, n. 5, p. 1075–1080, 6 maio 2019. doi:10.1007/s00217-018-3207-0
64. RAMOS, A. L. C. C. *et al.* Chemical profile of *Eugenia brasiliensis* (Grumixama) pulp by PS/MS paper spray and SPME-GC / MS solid-phase microextraction. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. 318974008, 14 maio 2020. doi:10.33448/rsd-v9i7.4008
65. ROBIN, F.; SCHUCHMANN, H. P.; PALZER, S. Dietary fiber in extruded cereals: Limitations and opportunities. **Trends in Food Science & Technology**, v. 28, n. 1, p. 23–32, nov. 2012. doi:10.1016/j.tifs.2012.06.008

66. ROCCHETTI, G. *et al.* Evaluation of phenolic profile and antioxidant capacity in gluten-free flours. **Food Chemistry**, v. 228, p. 367–373, ago. 2017. doi:10.1016/j.foodchem.2017.01.142
67. RUFINO, M. DO S. M. *et al.* Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, ago. 2010. doi:10.1016/j.foodchem.2010.01.037
68. SALAZAR-LÓPEZ, N. J. *et al.* Technologies applied to sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench): changes in phenolic compounds and antioxidant capacity. **Food Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 369–382, 9 ago. 2018. doi:10.1590/fst.16017
69. SERVILLO, L. *et al.* The betaine profile of cereal flours unveils new and uncommon betaines. **Food Chemistry**, v. 239, p. 234–241, jan. 2018. doi:10.1016/j.foodchem.2017.06.111
70. SILVA, M. *et al.* Antioxidant Activity and Metabolomic Analysis of Cagaitas (*Eugenia dysenterica*) using Paper Spray Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 1034–1044, 2019. doi:10.21577/0103-5053.20190002
71. SILVA, M. *et al.* Determination of chemical profile of *Eugenia dysenterica* ice cream using PS-MS and HS-SPME/ GC-MS. **Química Nova**, 2020a. doi:10.21577/0100-4042.20170680
72. SILVA, V. D. M. *et al.* Bioactive activities and chemical profile characterization using paper spray mass spectrometry of extracts of *Lindl.* leaves. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 34, n. 19, 15 out. 2020b. doi:10.1002/rcm.8883
73. SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In: **American Journal of Enology and Viticulture**. [s.l.: s.n.]. p. 152–178. doi:10.1016/S0076-6879(99)99017-1
74. SUN, Q. *et al.* Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 145, p. 756–764, fev. 2014. doi:10.1016/j.foodchem.2013.08.129
75. TAOFIQ, O. *et al.* Hydroxycinnamic Acids and Their Derivatives: Cosmeceutical Significance, Challenges and Future Perspectives, a Review. **Molecules**, v. 22, n. 2, p. 281, 13 fev. 2017. doi:10.3390/molecules22020281
76. TI, H. *et al.* Effect of extrusion on phytochemical profiles in milled fractions of black rice. **Food Chemistry**, v. 178, p. 186–194, jul. 2015. doi:10.1016/j.foodchem.2015.01.087
77. TIAN, J. *et al.* The microstructure of starchy food modulates its digestibility. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 59, n. 19, p. 3117–3128, 28 out. 2018. doi:10.1080/10408398.2018.1484341
78. VARGAS-SOLÓRZANO, J. W. *et al.* Physicochemical properties of expanded extrudates from colored sorghum genotypes. **Food Research International**, v. 55, p. 37–44, jan. 2014. doi:10.1016/j.foodres.2013.10.023
79. VASANTHAN, T. *et al.* Dietary fiber profile of barley flour as affected by extrusion cooking. **Food Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 35–40, maio 2002. doi:10.1016/S0308-8146(01)00318-1
80. WAHAB, B. A. *et al.* Effect of species, pretreatments, and drying methods on the functional and pasting properties of high-quality yam flour. **Food Science & Nutrition**, v. 4, n. 1, p. 50–58, 20 jan. 2016. doi:10.1002/fsn3.260

81. WANG, T.; LI, Q.; BI, K. Bioactive flavonoids in medicinal plants: Structure, activity and biological fate. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 13, n. 1, p. 12–23, jan. 2018. doi:10.1016/j.ajps.2017.08.004
82. WEERASOORIYA, D. K. *et al.* The effect of genotype and traditional food processing methods on in-vitro protein digestibility and micronutrient profile of sorghum cooked products. **PLOS one**, v. 13, n. 9, p. e0203005, 7 set. 2018. doi:10.1371/journal.pone.0203005
83. WIZI, J. *et al.* Ultrasound-microwave assisted extraction of natural colorants from sorghum husk with different solvents. **Industrial Crops and Products**, v. 120, p. 203–213, set. 2018. doi:10.1016/j.indcrop.2018.04.068
84. WU, G. *et al.* Growth temperature and genotype both play important roles in sorghum grain phenolic composition. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 21835, 24 fev. 2016. doi:10.1038/srep21835
85. WU, G. *et al.* Phenolic profile and content of sorghum grains under different irrigation managements. **Food Research International**, v. 97, p. 347–355, jul. 2017. doi:10.1016/j.foodres.2017.04.030
86. XIANG, L.-P. *et al.* Suppressive Effects of Tea Catechins on Breast Cancer. **Nutrients**, v. 8, n. 8, p. 458, 28 jul. 2016. doi:10.3390/nu8080458
87. YI, C.; LI, Y.; PING, J. Germination of sorghum grain results in significant changes in paste and texture properties. **Journal of Texture Studies**, v. 48, n. 5, p. 386–391, out. 2017. doi:10.1111/jtxs.12241
88. ZHANG, H.; JUNG, J.; ZHAO, Y. Preparation, characterization and evaluation of antibacterial activity of catechins and catechins–Zn complex loaded  $\beta$ -chitosan nanoparticles of different particle sizes. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 82–91, fev. 2016. doi:10.1016/j.carbpol.2015.10.036
89. ZHANG, R. *et al.* Different effects of extrusion on the phenolic profiles and antioxidant activity in milled fractions of brown rice. **LWT**, v. 88, p. 64–70, fev. 2018. doi:10.1016/j.lwt.2017.09.042
90. ZHI-PING, Z.; XIAO-NING, L.; YA-JUN, Z. Ambient Ionization-Paper Spray Ionization and Its Application. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 145–152, jan. 2014. doi:10.1016/S1872-2040(13)60706-9
91. ZHU, Y. *et al.* Antioxidant and anti-cancer activities of proanthocyanidins-rich extracts from three varieties of sorghum ( *Sorghum bicolor* ) bran. **Food and Agricultural Immunology**, v. 28, n. 6, p. 1530–1543, 2 nov. 2017. doi:10.1080/09540105.2017.1351526